

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-049131

(43)Date of publication of application : 22.02.1994

(51)Int.Cl.

C08F 20/06

C08F 2/02

C08F 2/38

(21)Application number : 04-204129

(71)Applicant : NIPPON SHOKUBAI CO LTD

(22)Date of filing : 30.07.1992

(72)Inventor : ISHIDA SUKEYUKI

YOSHIDA MASATOSHI

MINAMI KENJI

IZUMIBAYASHI MASUJI

(54) PRODUCTION OF @(3754/24)METH)ACRYLIC POLYMER WITH HIGH ACID VALUE

(57)Abstract:

PURPOSE: To safely, stably, and efficiently produce a (meth)acrylic polymer having a high acid value and a narrow mol.wt. distribution through bulk polymerization by conducting the polymerization in the presence of a given amount of a sulfur compound.

CONSTITUTION: A monomer ingredient (a) consisting of 10-100wt.% (meth)acrylic acid and other monomer copolymerizable therewith (e.g., methyl acrylate) is introduced into a reactor. A sulfur compound (b) (e.g. 2-ethylhexyl thioglycolate) is added in an amount of 0.01-20 pts.wt. per 100 pts.wt. ingredient (a). If necessary, a polymerization initiator is added in an amount up to 1/3 by weight of the amount of the compound (b). The resulting mixture is stirred with heating to bulk-polymerize the monomer(s). Thus, the desired polymer can be obtained which has an acid value of 65mg/g or higher and does not contain an emulsifying agent, a dispersant, etc.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-49131

(43)公開日 平成6年(1994)2月22日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 20/06	L H R	7242-4 J		
2/02	M A R	7442-4 J		
2/38	M C N	7442-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数2(全 8 頁)

(21)出願番号	特願平4-204129	(71)出願人	000004628 株式会社日本触媒 大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号
(22)出願日	平成4年(1992)7月30日	(72)発明者	石田 祐之 大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社 日本触媒中央研究所内
		(72)発明者	吉田 雅年 大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社 日本触媒中央研究所内
		(72)発明者	南 賢次 大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社 日本触媒中央研究所内
		(74)代理人	弁理士 松本 武彦

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 高酸価(メタ)アクリル系重合体の製造方法

(57)【要約】

【目的】 (メタ)アクリル酸10~100重量%およびこれと共重合可能な他の単量体が残部である単量体成分を塊状重合することにより、乳化剤や分散剤が混入せず、希望する組成を有し、分子量分布が小さく、アルカリ可溶で酸価65mg/g以上の高酸価(メタ)アクリル系重合体を生産性良く製造する。

【構成】 単量体成分の塊状重合が行われている重合系がイオウ化合物を単量体の全重量100重量部に対して0.01~20重量部の割合で含む。該重合系は、重合開始剤を実質的に含まないか、あるいは、重合開始剤をイオウ化合物の重量に対して1/3以下の重量割合で含むことが可能である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 アクリル酸およびメタクリル酸のうちの少なくとも1つを10～100重量%およびこれと共重可能な他の単量体を残部の割合で含む単量体成分を塊状重合することにより酸価が65mg/g以上である高酸価（メタ）アクリル系重合体を製造する方法であって、前記単量体成分の塊状重合が行われている重合系がイオウ化合物を単量体の全重量100重量部に対して0.01～20重量部の割合で含むことを特徴とする高酸価（メタ）アクリル系重合体の製造方法。

【請求項2】 重合系が重合開始剤をイオウ化合物の重量に対して1/3以下の重量割合で含む請求項1記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】この発明は、インク、床みがき、紙のコーティング、ペイント、接着剤、粘着剤、射出成形のコア材料、フィルム、ラベルなどに使われる、アルカリ可溶で高酸価を有する（メタ）アクリル系重合体を製造する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】高酸価の（メタ）アクリル系重合体は、アルカリに溶解可能であるため、溶解した形で、インク、床みがき、紙のコーティング、ペイント、接着剤、粘着剤に利用されており、また、アルカリに溶かして回収可能であるという利点を有しているため、成形材料、容器、フィルム、ラベルなどに使われている。

【0003】高酸価の（メタ）アクリル系重合体は、（メタ）アクリル酸からなるかまたは（メタ）アクリル酸を主成分とする重合性単量体成分をラジカル重合することにより製造されている。重合性単量体のラジカル重合は、一般に、乳化重合、懸濁重合、溶液重合または塊状重合により行われている。

【0004】乳化重合、懸濁重合および溶液重合は、単量体を分散媒または溶媒中に分散または溶解させて重合を行うので重合温度を制御しやすく重合率が高くなった時でも反応液が流動しやすいという利点があるが、次のような欠点を持っている。乳化重合および懸濁重合では、分散媒から重合体を取り出すには沈殿工程（乳化重合の場合には必要である。）、濾過工程、洗浄工程および乾燥工程が必要であり操作が非常に複雑で生産性が悪い上、重合体中に乳化剤または分散剤が混入し純粋な重合体が得にくい。

【0005】溶液重合では、大量の有機溶剤を分散媒に使用するため低分子量物が多く生成し重合体の分子量分布が大きくなる傾向があり用途によっては不都合を生ずる。大量の有機溶剤を使用すると、重合体を取り出すにはそれを揮発させなければならず、生産性が低い。これらに対して、塊状重合は、分散媒を用いず乳化剤や分散剤が不要であるため、上述のごとき欠点がなく、生産性

が高いので工業的に有利な方法である。しかしながら、重合反応があまりにも過激である重合性単量体を塊状重合すると、重合をコントロールすることが困難である。このため、単量体の種類によっては重合体の分子量および分子量分布などの設計が困難となったり、重合時に急激な発熱でゲル化物や劣化物が生成したり、最悪の場合は爆発の事態を招いたりする。

【0006】重合性単量体のなかでもスチレン、メタクリル酸メチルは塊状重合において重合をコントロールできることが知られており、古くから塊状重合に関する検討が行われ工業化されている。スチレン系重合体は、重合開始剤の存在下もしくは不在下でスチレンまたはスチレンを主体とする単量体混合物を高重合率まで塊状重合し、残った少量の未反応スチレンを揮発させることにより工業的に得られる。

【0007】メタクリル酸メチルの塊状重合では、重合開始剤の存在下でメタクリル酸メチルまたはメタクリル酸メチルを主体とする単量体混合物を重合するが、高重合率では分子量分布の狭い重合体を得ることが難しいので、60%程度の低重合率で重合を停止して大量の未反応単量体を揮発させている。これは、メタクリル酸メチルの重合速度がスチレンよりも速い上、重合率が高くなるとゲル効果（重合が進んで反応混合物の粘度が高くなると重合速度が速くなる現象）により重合速度が加速されて反応液中に温度分布を生じ、重合があまり進行しない部分と急激に進行する部分とが混在するからである。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】上述のように、アクリル酸やメタクリル酸に比べてはるかに重合反応がおだやかなメタクリル酸メチルでさえ低重合率で塊状重合を停止しているものであるから、メタクリル酸メチルよりもさらに重合反応が過激である（メタ）アクリル酸の塊状重合は、温度制御が困難である。

【0009】塊状重合で得られた高酸価の（メタ）アクリル系重合体は、他の重合方法で得られたものに比べると、溶媒や分散媒と分散剤が不必要なため工程が省略されることにより生産性が向上し、不純物が含まれないため高純度であるという利点を有する。このため、高酸価の（メタ）アクリル系重合体を工業的に実施可能な塊状重合法で合成することができれば、その産業的価値は極めて高い。

【0010】この発明は、塊状重合を利用して、乳化剤や分散剤が混入せず、希望する組成を有し、分子量分布の小さい高酸価の（メタ）アクリル系重合体を安全にかつ生産性良く製造する方法を提供することを課題とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】この発明は、上記課題を解決するために、アクリル酸およびメタクリル酸のうちの少なくとも1つ（以下、「（メタ）アクリル酸」と言

3

う)を10~100重量%およびこれと共重合可能な他の単量体を残部の割合で含む単量体成分を塊状重合することにより酸価が65mg/g以上である高酸価(メタ)アクリル系重合体を製造する方法であって、前記単量体成分の塊状重合が行われている重合系がイオウ化合物を単量体の全重量100重量部に対して0.01~20重量部の割合で含むことを特徴とする高酸価(メタ)アクリル系重合体の製造方法を提供する。

【0012】この発明では、上記重合系が、重合開始剤を実質的に含まないか、あるいは、重合開始剤をイオウ化合物の重量に対して1/3以下の重量割合で含むことが可能である。発明者らは、(メタ)アクリル酸の塊状重合を種々検討した結果、「非常に大きな重合速度による急激な発熱」をコントロールできる技術を究明し、しかも任意に共重合体組成を設計することができ、均質で分子量分布の小さな重合体を得る方法を見出した。この発明によれば、塊状重合の際に急激な発熱を抑えて、おだやかな重合速度にコントロールすることができ、均一で分子量分布の小さな(メタ)アクリル系重合体が生成する。

【0013】この発明の方法におけるイオウ化合物の役割は重要であり、重合速度をコントロールする役割と分子量をコントロールする役割を担っている。塊状重合の際に、重合系がイオウ化合物を含む必要がある。イオウ化合物の使用量は、単量体成分の合計量100重量部に対する割合で0.01~20重量部の範囲であり、好ましくは0.05~5重量部の範囲である。イオウ化合物の使用量が0.01重量部未満では重合途中で急激な反応を伴うので好ましくない。イオウ化合物を20重量部を超えて使用すると、逆に重合速度が遅くなりすぎて生産性が悪くなるので好ましくない。

【0014】この発明で用いるイオウ化合物は、S原子を有する有機化合物であって塊状重合条件下でラジカルを発生しうるものであれば特に限定はなく、たとえば、メルカプタン、ジスルフィド化合物、チウラム化合物、およびトリスルフィド化合物などの化合物から選ばれる少なくとも1種である。この発明で用いるメルカプタンは、SH基を有する有機化合物であれば特に限定はないが、エチルメルカプタン、ブチルメルカプタン、ヘキシルメルカプタン、ドデシルメルカプタンのようなアルキルメルカプタン類；フェニルメルカプタン、ベンジルメルカプタンのようなチオフェノール類；チオグリコール酸、3-メルカプトプロピオン酸、チオサリチル酸のようなカルボキシル基含有メルカプタン類；チオグリコール酸2-エチルヘキシルのようなC₁~C₁₈のアルコールとカルボキシル基含有メルカプタン類のエステル化合物；2-メルカプトエタノールのような水酸基含有メルカプタン類；エチレングリコール、1,4-ブタンジオールのようなジオールとカルボキシル基含有メルカプタン類のジエステルの化合物；トリメチロールプロパン、ベン

4

タエリスリトールなど水酸基を3個以上有する化合物とカルボキシル基含有メルカプタン類のポリエステル化合物；トリチオグリセリンなどのメルカプト基を3個以上有する化合物；2-メルカプトベンゾチアゾール；2-メルカプトベンズイミダゾールなどが挙げられ、これらの少なくとも1つが使用される。

【0015】この発明で用いるジスルフィド化合物は、上記メルカプタン(メルカプト化合物)のジスルフィド化合物であり、具体例は、ジメチルジスルフィド、ジエチルジスルフィド、ジブチルジスルフィド、メチルエチルジスルフィドのようなジアルキルジスルフィド類；ジフェニルジスルフィド、ジ(フェニルメチル)ジスルフィドのような芳香環含有ジスルフィドなどであり、これらの少なくとも1つが使用される。

【0016】この発明で用いるチウラム化合物は、テトラメチルチウラムモノスルフィド、テトラメチルチウラムジスルフィド、テトラエチルチウラムモノスルフィド、テトラエチルチウラムジスルフィド、テトラブチルチウラムモノスルフィド、テトラブチルチウラムジスルフィド、ジメチルジフェニルチウラムモノスルフィド、ジメチルジフェニルチウラムジスルフィド、ジペンタメチレンチウラムモノスルフィド、ジペンタメチレンチウラムジスルフィドなどが挙げられ、これらの少なくとも1つが使用される。

【0017】この発明で用いるトリスルフィド化合物は、ジメチルトリスルフィド、ジエチルトリスルフィド、ジブチルトリスルフィドのようなジアルキルトリスルフィド類；ジフェニルトリスルフィド、ジ(フェニルメチル)トリスルフィドのような芳香環含有トリスルフィドなどであり、これらの少なくとも1つが使用される。高酸価の(メタ)アクリル系重合体を得るための塊状重合に用いる単量体成分は、(メタ)アクリル酸(A)10~100重量%およびこれと共重合可能な他の単量体(B)が残部である。単量体(A)が10重量%未満であると実質的にアルカリ可溶性でないという問題がある。単量体(A)は、アクリル酸とメタアクリル酸のうち的一方または両方であり、これらの塩でもよい。

【0018】単量体(B)の具体例は、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、ペンチル(メタ)アクリレート、ヘキシル(メタ)アクリレート、オクチル(メタ)アクリレート、ノニル(メタ)アクリレート、デシル(メタ)アクリレート、ドデシル(メタ)アクリレートのような、C₁~C₂₀のアルキル(メタ)アクリレートおよびその置換体；フェニル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレートのようなアリール(メタ)アクリレート；メトキシエチル(メタ)アクリレート、エトキシエチル(メタ)アクリレート、ブトキシエチル(メタ)アクリレート、エトキシプロピル(メタ)アクリレートのようなアルコキシ

5

アルキル(メタ)アクリレート;エトキシジエチレングリコール(メタ)アクリレート、フェノキシジエチレングリコール(メタ)アクリレート、フェノキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、ノニルフェノールエチレンオキシド(EO)付加物(メタ)アクリレート、ノニルフェノールプロピレンオキシド(PO)付加物(メタ)アクリレートのようなアルコールのオキシアルキレン付加物の(メタ)アクリレート;エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール等のポリエチレングリコールやポリプロピレングリコール等のポリアルキレングリコールのモノ(メタ)アクリレートまたはジ(メタ)アクリレート;トリメチロールプロパントリアクリル酸等の多価(メタ)アクリレート;シクロヘキシル(メタ)アクリレートのような脂環式アルコールの(メタ)アクリレート;スチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン、ビニルナフタレン、ハロゲン化スチレンのような芳香族ビニル単量体;イタコン酸のような不飽和モノカルボン酸〔(メタ)アクリル酸を除く〕およびこれらの塩やクロトン酸、マレイン酸、フマル酸のような不飽和ジカルボン酸もしくはこれらの半エステル化合物等のカルボキシル基含有ビニル単量体;メタクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド、N-メトキシメチルメタクリルアミド、N-ブトキシメチルメタクリルアミドのようなアミド基含有ビニル単量体;酢酸ビニル、塩化ビニル、塩化ビニリデン、(メタ)アクリロニトリル、などを挙げることができ、これらの少なくとも1つが使用される。

【0019】この発明では、実質的に塊状重合に影響を与えない程度の重合性単量体成分以外の添加物、例えば溶剤などを少量添加しても良い。しかし、塊状重合の際に、重合系が一般的なラジカル重合開始剤、いわゆるアゾ系化合物、過酸化物などを実質的に含まないようにするか、または、重合開始剤をイオウ化合物の重量に対して1/3以下の重量割合で含むことが可能である。ここで重合開始剤を実質的に含まないとは、重合開始剤を全く含まないか、または、イオウ化合物が上記役割を発揮しなくなって急激な反応が起こる量よりも少ない量で重合開始剤を含んでいることを言う。重合開始剤をイオウ化合物の重量に対して1/3よりも多い割合で使用する、重合をコントロールすることが困難となり、このため、重合体の分子量および分子量分布の設計が困難となり、重合時に急激な発熱でゲル化物や劣化物が生成したり、最悪の場合は爆発の事態を招いたりする。

【0020】塊状重合反応は、従来公知の重合装置を使用して行うことができる。例えば、各種形状の攪拌羽根を装備した槽型反応器やニーダーの如き完全混合型反応器、押し出し機の如き駆動部を有するピストンフロー型反応器、スタティックミキサーの如き障害物によって液を攪拌する駆動部を有しないピストンフロー型反応器などを挙げることができる。これら装置を単独でまたは2以

6

上組合わせて使用することにより、回分式または連続式に塊状重合することができる。特に、この発明の製造方法では反応が十分おだやかであるため体積当りの冷却表面積の小さな大容量の槽型反応器を用いて塊状重合できることが大きな特徴である。この発明による塊状重合の際の反応混合物の攪拌条件は通常の塊状重合の場合と同様に設定することができる。

【0021】重合温度は60~200℃が好ましく、100~150℃がより好ましい。60℃未満では重合が遅く工業的には実際的ではなく、200℃を超えると重合速度が速くなり過ぎてコントロールが困難となる。この発明によれば、(メタ)アクリル酸(A)10~100重量%およびその他の単量体(B)残部からなる単量体成分を塊状重合して高重合率あるいは重合率100%まで重合を行ってアクリル系重合体を得ることができる。生産性を考えるならば、塊状重合後に反応液から減圧下に揮発成分を除去する場合においても、重合率を60%以上、より好ましくは80%以上にまで上げておくのが好ましい。

【0022】生成した(メタ)アクリル系重合体は、重合率100%まで重合した場合には反応液をそのまま反応器から取り出すことにより得られ、途中で重合を停止した場合には反応液から揮発成分を減圧下に除くことにより得られる。このようにして得られた重合体は、単量体組成にもよるが、ポリスチレン換算の分子量で分子量分布(Mw/Mn)が1.5~4、数平均分子量が1,000~100,000であり、イオウ化合物の種類または量、重合温度を変えることにより、任意の分子量の高酸価(メタ)アクリル系重合体を安全に、かつ、安定して得ることができる。該重合体は、単量体(A)に由来する(メタ)アクリル酸単位(a)と、単量体(B)に由来するその他の単量体単位(b)のうちの少なくとも単量体単位(a)からなり、これらの単量体単位が規則的または不規則に結合した構造を有する。この発明で得られる重合体には、アクリル酸またはメタクリル酸のホモポリマーも含まれる。

【0023】得られた(メタ)アクリル系重合体は、酸価が65mg/g以上、好ましくは100~500mg/gである。酸価が65mg/g未満だと実質的にアルカリ可溶でなく、500mg/g超の場合は過度の親水性を与えるので、インク、床みがき、紙のコートニング、ペイント、接着剤、成形材料のような通常用いられる用途においては満足な性能を示さないおそれがある。

【0024】この発明の方法により得られた(メタ)アクリル系重合体は、上記のように高酸価であってアルカリ水溶液に溶解可能であり、しかも、塊状重合により合成されているので分散媒、乳化剤、分散剤などを含有していない。このため、この(メタ)アクリル系重合体は、従来の高酸価(メタ)アクリル系重合体が使用されるすべての用途、例えば、インクのバインダー、床みが

き、ペイント、接着剤、粘着剤、成形材料、フィルム、ラベルなどに有効に利用される。

【0025】

【作用】この発明では、(メタ)アクリル酸10～100重量%およびこれと共重合可能な他の単量体残部からなる単量体成分の塊状重合を行う重合系がイオウ化合物を含んでいることにより、急激な発熱が抑えられ、重合速度がおだやかになる。このため、高重合率まで、安全かつ安定に塊状重合が行われ、しかも、分子量分布の小さい高酸価(メタ)アクリル系重合体が生成する。

【0026】

【実施例】以下に、この発明の具体的な実施例および比較例を示すが、この発明は下記実施例に限定されない。以下では、「重量部」を「部」と、「重量%」を「%」と記した。

(実施例1) 攪拌機、温度計、コンデンサーを備えた反応器に、アクリル酸33.3部、メチルメタクリレート66.6部、チオグリコール酸2-エチルヘキシル2.0部からなる混合液を投入して十分に窒素置換し、次いで100℃のオイルバスを用いて加熱することにより重合を開始させた。

【0027】内温は約100℃で暴走することなく重合が進行した。重合率は不揮発分を測定することで見積もったが、ほぼ直線的に増加し、2時間後では31%、4時間後では60%、7時間後では95%となった。反応は6-tert-ブチル-2,4-キシレノールを0.4部加*

*えることで停止させ、5Torrまで減圧し、210℃に加熱したタンクに反応物をフラッシュさせることで未反応モノマーを留去した。

【0028】分子量をゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定したところ、重合生成物の数平均分子量は1万9千、重量平均分子量は3万4千で多分散度は1.7であった。また、重合生成物は、水酸化ナトリウム水溶液、アンモニア水に可溶であり、滴定法により酸価を測定したところ360mg/gであった。重合生成物はTHF(テトラヒドロフラン)、メタノール等に可溶で、クロロホルム、ジオキサン、n-ヘキサン等に不溶であった。

【0029】この組成による重合物は、射出成形され、アルカリで可溶であることを利用し、ロストコア等に用いることができる。

(実施例2,3) 実施例1において用いたチオグリコール酸2-エチルヘキシルの量を実施例2においては4.0部、実施例3においては1.0部に変えた以外は全く同様の操作を行ったところ、暴走することなく同様に重合は安定に進行した。

【0030】重合生成物の数平均分子量、重量平均分子量、多分散度、酸価を表1に示した。チオグリコール酸2-エチルヘキシルの添加量で分子量の調整が可能であることを示している。

【0031】

【表1】

	数平均分子量	重量平均分子量	多分散度	酸価(mg/g)
実施例2	9千5百	1万7千	1.79	350
実施例3	6万3千	10万3千	1.65	360

【0032】(実施例4～6) 実施例1において用いたイオウ化合物の種類と量を、実施例4においてはn-ドデシルメルカプタン2.0部、実施例5においてはメルカプトエタノール0.8部、実施例6においてはチオグリコール酸0.9部に変えた以外は同様の操作を行った※

※ところ、暴走することなく重合は安定に進行した。

【0033】イオウ化合物の添加量、数平均分子量、重量平均分子量、多分散度、酸価を表2に示した。

【0034】

【表2】

	イオウ化合物	数平均分子量	重量平均分子量	多分散度	酸 価 (mg/g)
実施例4	n-ドデシルメルカプタン	1万9千	3万5千	1.84	360
実施例5	メルカプトエタノール	2万	3万6千	1.80	360
実施例6	チオグリコール酸	1万9千	3万7千	1.94	380

【0035】(実施例7) 実施例1において用いたイオウ化合物の種類と量をテトラエチルチウラムジスルフィド2.5部に変え、オイルバス温度を110度に変えた以外は全く同様の操作を行ったところ、暴走することなく重合は安定に進行した。重合生成物の数平均分子量は

1万5千、重量平均分子量は3万1千、多分散度2.1、酸価350mg/gであった。

【0036】(実施例8) 実施例1において、開始剤1,1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)0.1部を添加した以外は全く同様の操作を行っ

たところ、暴走することなく重合は安定に進行した。重合生成物の数平均分子量は1万5千、重量平均分子量は3万4千、多分散度2.3、酸価350mg/gであった。

【0037】(比較例1)実施例1において、開始剤1, 1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)1部を添加した以外は全く同様の操作を行ったところ、加熱開始後11分で内温が132℃まで上昇し、反応は暴走した。重合生成物の数平均分子量は7千7百、重量平均分子量は4万3千、多分散度5.6となった。

【0038】(比較例2)実施例1において、イオウ化合物を添加しない以外は全く同様の操作を行ったところ、内温は約100℃で重合は進行した。加熱開始後1.5時間後の重合率は62%で、3時間後では67%、6時間後では70%であった。重合生成物の数平均分子量は6万3千、重量平均分子量は1千5百万とな*

*り、イオウ化合物を用いたものと比較して多分散度が極めて大きくなった。

【0039】(実施例9)実施例1において単量体の比率をアクリル酸50部、メチルメタクリレート50部、チオグリコール酸2-エチルヘキシルの量を2.4部に変えた以外は全く同様の操作を行ったところ、暴走することなく重合は安定に進行した。重合生成物の数平均分子量、重量平均分子量、多分散度、酸価を表3に示した。

10 【0040】(実施例10)実施例1において単量体の比率をアクリル酸67部、メチルメタクリレート33部に変えた以外は全く同様の操作を行ったところ、暴走することなく重合は安定に進行した。重合生成物の数平均分子量、重量平均分子量、多分散度、酸価を表3に示した。

【0041】

【表3】

	数平均分子量	重量平均分子量	多分散度	酸価(mg/g)
実施例9	1万	1万8千	1.79	390
実施例10	9千5百	1万7千	1.80	510

【0042】(実施例11)実施例1において単量体の種類と量をメタクリル酸35部、メチルメタクリレート65部に変えた以外は全く同様の操作を行ったところ、暴走することなく重合は安定に進行した。重合生成物の数平均分子量は2万3千、重量平均分子量は4万4千、多分散度1.9、酸価230mg/gであった。

【0043】(実施例12)実施例1と同様の装置を用い、アクリル酸20部、エチルアクリレート80部、チオグリコール酸2-エチルヘキシル0.2部からなる混合液を100℃のオイルバスを用いて加熱することで重合を開始させた。内温は約100℃で暴走することなく重合した。重合生成物の数平均分子量は12万、重量平均分子量は26万で多分散度は2.1となった。また重合生成物は、水酸化ナトリウム水溶液、アンモニア水に可溶であり、酸価を測定したところ150mg/gであった。この重合生成物はTHF、メタノール等に可溶で、クロロホルム、ジオキサン、n-ヘキサン等に不溶であ

※【0044】この組成による重合物は、ブロー成形等により透明なフィルムに加工でき、かつ、アルカリで可溶であることを利用して一時的な保護フィルム等に用いることができる。

(比較例3)実施例12において、イオウ化合物を添加しない以外は全く同様の操作を行ったところ、加熱開始後約35分後に、内温が127℃まで上昇し反応は暴走した。得られた重合生成物はTHFに不溶であり、ゲル化が進行していた。

【0045】(実施例13~14)実施例12において用いたチオグリコール酸2-エチルヘキシルの量を、実施例13では4.0部、実施例14では1.0部に変える以外は全く同様の操作を行ったところ、暴走することなく同様に重合は安定に進行した。重合生成物の数平均分子量、重量平均分子量、多分散度、酸価を表4に示した。

【0046】

※ 【表4】

	数平均分子量	重量平均分子量	多分散度	酸価(mg/g)
実施例13	7千7百	1万5千	1.95	150
実施例14	9千5百	2万3千	2.37	150

【0047】(実施例15)実施例12において単量体の比率をアクリル酸10部、エチルアクリレート90部、チオグリコール酸2-エチルヘキシル6.0部に変

える以外は全く同様の操作を行ったところ、暴走することなく重合は安定に進行した。重合生成物の数平均分子量は8千9百、重量平均分子量は1万6千、多分散度は

1. 8、酸価75mg/gであった。この重合生成物1部は、25%アンモニア水250部、20%水酸化ナトリウム水溶液250部にそれぞれ可溶であった。

【0048】(比較例4)実施例12において、アクリル酸5部、エチルアクリレート95部、チオグリコール酸2-エチルヘキシル10部に変える以外は全く同様の操作を行ったところ、暴走することなく安定に重合は進行した。重合生成物の数平均分子量は9千9百、重量平均分子量は1万7千、多分散度は1.76、酸価40mg/gであった。この重合生成物1部は、25%アンモニア水250部、20%水酸化ナトリウム水溶液250部にいずれも不溶であった。

【0049】(実施例16)攪拌機、温度計、コンデンサー、滴下ろう斗を備えた反応器に、アクリル酸18.7部、スチレン37.3部、エチルカルビトールアクリレート18.7部、チオグリコール酸2-エチルヘキシル0.3部からなる混合液75部を投入し、充分に窒素置換し、次いで140℃のオイルバスを用いて加熱することにより重合を開始させた。滴下ろう斗には、アクリル酸6.1部、スチレン12.3部、エチルカルビトールアクリレート6.1部、チオグリコール酸2-エチルヘキシル0.5部からなる混合液25部を張り、重合開始と同時に120分間で滴下した。滴下終了後、6-tert-ブチル-2,4-キシレノール0.2部を加えることで反応を停止させ、実施例1と同様に未反応モノマーを留去した。内温は約140℃で、暴走することなく重合は安定に進行した。

【0050】重合生成物の数平均分子量は3千5百、重量平均分子量は7千2百、多分散度は2.1、酸価175mg/gであった。この組成による重合生成物はアルカリに溶解し、水性インキ等の顔料分散剤に用いることができる。

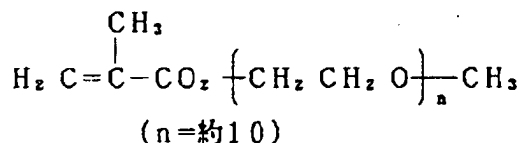
(実施例17)実施例16において、滴下ろう斗を2つ使い、一方の滴下ろう斗Aにはアクリル酸6.2部、スチレン12.6部、エチルカルビトールアクリレート6.2部からなる混合液を張り、もう一方の滴下ろう斗Bにはチオグリコール酸2-エチルヘキシル0.5部を張り、別々に滴下した以外は実施例16と全く同様の操作を行ったところ、暴走することなく同様に重合は安定に進行した。ただし、チオグリコール酸2-エチルヘキシルは重合開始と同時に0.05部、以下12分ごとに0.05部ずつ10回に分けて滴下した。

【0051】重合生成物の数平均分子量は3千3百、重量平均分子量は7千、多分散度は2.1、酸価170mg/gであった。

(実施例18)実施例1と同様の装置を用い、メタクリル酸25部、下記式：

【0052】

【化1】



【0053】で示される単量体25部、スチレン50部、チオグリコール酸2-エチルヘキシル2.0部からなる混合液を100℃のオイルバスを用いて加熱することで重合を開始させたところ、暴走することなく安定に重合した。重合生成物の数平均分子量は3万2千、重量平均分子量は6万9千で多分散度は2.2となった。この重合生成物は、水酸化ナトリウム水溶液、アンモニア水に可溶であり、酸価を測定したところ、160mg/gであった。この重合生成物はTHF、メタノール等に可溶で、クロロホルム、ジオキサン、n-ヘキサン等に不溶であった。

【0054】この組成による重合生成物は実施例16同様にアルカリに溶解し、水性インキ等の顔料分散剤等に用いることができる。

(実施例19)実施例1と同様の装置を用い、アクリル酸10部、ブチルアクリレート90部、チオグリコール酸2-エチルヘキシル1.0部からなる混合液を110℃のオイルバスを用いて加熱することで重合を開始させた。

【0055】内温は約110℃で暴走することなく重合した。重合生成物の数平均分子量は1万9千、重量平均分子量は3万8千で多分散度は2.0となった。この重合生成物は、水酸化ナトリウム、アンモニア水に可溶であり、酸価を測定したところ80mg/gであった。この重合生成物はTHF、メタノール、酢酸エチル等に可溶で、クロロホルム、ジオキサン、n-ヘキサン等に不溶であった。

【0056】この組成による重合生成物は、粘着剤として使用することができる。

(実施例20)実施例19において、単量体の組成と重量をアクリル酸10部、ブチルアクリレート80部、2-ヒドロキシヘキシルアクリレート10部に変える以外は全く同様の操作を行ったところ、安定に重合は進行した。

【0057】重合生成物の数平均分子量は2万、重量平均分子量は4万1千で多分散度は2.1となった。この重合生成物はTHF、メタノール、酢酸エチル等に可溶で、クロロホルム、ジオキサン、n-ヘキサン等に不溶であった。

(実施例21)実施例1と同様の装置を用い、アクリル酸70部、ステアリルアクリレート30部、チオグリコール酸2-エチルヘキシル2.0部からなる混合液を110℃のオイルバスを用いて加熱することで重合を開始させたところ、暴走することなく重合は安定に進行した。

【0058】重合生成物の数平均分子量は1万2千、重量平均分子量は3万3千で多分散度は2.0となった。この重合生成物は、水酸化ナトリウム、アンモニア水に可溶であり、酸価を測定したところ550mg/gであった。この重合生成物はTHF、メタノール等に可溶で、クロロホルム、ジオキサン、n-ヘキサン等に不溶であった。

【0059】

【発明の効果】この発明によれば、乳化剤や分散剤を含まず、分子量分布の小さい、アルカリ可溶の高酸価（メタ）アクリル系重合体が産業的規模で安全かつ安定に生産性良く得られる。共重合を行う場合には、単量体混合物組成が制限されないので希望する組成を有する共重合体が得られる。

フロントページの続き

(72)発明者 泉林 益次

大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社

日本触媒中央研究所内